

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000851290

WPI Acc No: 1972-11248T/197207

Photoinitiators - subst bicyclic nitrogen contg heterocyclics for
photopolymerisable compsns improved activity

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH); KALLE AG (KALL)

Number of Countries: 012 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
BE 771108	A					197207	B
DE 2039861	A					197209	
NL 7110562	A					197209	
JP 47004734	A					197212	
ZA 7105281	A					197219	
FR 2102175	A					197227	
DD 91980	A					197243	
DE 2039861	B					197323	
US 3765898	A					197344	
GB 1357367	A	19740619				197425	
SU 438204	A	19741226				197529	
CA 973420	A	19750826				197537	
CH 599569	A	19780531				197824	
JP 79005293	B	19790315				197915	
NL 165849	B	19801214				198103	

Priority Applications (No Type Date): DE 2039861 A 19700811

Abstract (Basic): BE 771108 A

Photoinitiators for photopolymerisable compositions also containing a binder are of formula (where Z, Q are different and are N or C-R1.X,T are N or C-R1,RR1 are alphatic, aromatic, or heterocyclic R"H or an org. radical. Ring A either carries an R" or has a condensed benzene ring). Preferred are:- (where X is N or C-R5.R3R4R5 are H, halogen, alkyl, aralkenyl, alkoxy or acylamino or R3R4, R4R5 is a condensed benzene ring. R6R7 are H, alkyl, alkoxy or alkylenedioxy, pref. alkoxy esp. methoxy). Binders are either softened by a sol. in aq. alkali are acrylates e.g. diglycerine diacrylate. The compsn. also contains a hydrogen donor e.g. a substance contg. an aliphatic ether link.

Superior activity in the 300-450 mu range.

Title Terms: PHOTOINITIATOR; NITROGEN; CONTAIN; PHOTOPOLYMERISE;
COMPOSITION; IMPROVE; ACTIVE

Derwent Class: A89; E13; G06; P74; P83; P84

International Patent Class (Additional): B41C-000/00; C08F-002/48;

C08F-020/10; G03C-001/68; G03F-001/02; G08F-001/20

File Segment: CPI; EngPI



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.² G 03 C 1/68
G 03 F 1/02



①⑨ CH PATENTSCHRIFT

A 5

⑪

599 569

G

- ②① Gesuchsnummer: 11637/71
⑥① Zusatz zu:
⑥② Teilgesuch von:
②② Anmeldungsdatum: 6. 8. 1971, 17 h
③③ ③② ③① Priorität: Bundesrepublik Deutschland, 11. 8. 1976 (2039961)

- Patent erteilt: 30. 11. 1977
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31. 5. 1978

- ⑤④ Titel: **Photopolymerisierbare Kopiermasse**
- ⑦③ Inhaber: **Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Bundesrepublik Deutschland)**
- ⑦④ Vertreter: **Brühwiler, Meier & Co., Zürich**
- ⑦② Erfinder: **Dipl.-Chem. Dr. Sigrid Bauer, Hahn/Taunus, Richard Brahm, Wiesbaden-Kastel, und Dipl.-Chem. Dr. Roland Dietrich, Wiesbaden-Biebrich (Bundesrepublik Deutschland)**

Die Erfindung betrifft eine neue photopolymerisierbare Kopiermasse, die in flüssiger Form oder als feste Schicht auf einem Träger vorliegt und als wesentliche Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält.

Bekannte Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind z. B. Hydrazone, fünfgliedrige stickstoffhaltige Heterocyklen, Mercaptoverbindungen, Pyrylium- bzw. Thiopyryliumsalze, Mehrkernchinone, synergistische Mischungen von verschiedenen Ketonen untereinander und Farbstoff/Redoxsysteme.

Ein Nachteil der Mehrzahl dieser Verbindungen besteht darin, dass sie sich nur für ganz bestimmte lichtempfindliche Schichten eignen. Ihre verhältnismässig geringe Aktivität reicht in den meisten Fällen gerade zur Photovernetzung hochmolekularer ungesättigter Bindemittel aus, z. B. von Polyvinylcinnamat oder der in der US-Patentschrift 3 427 161 beschriebenen acrylierten Epoxyharze, ist aber zur Lichtpolymerisation niedermolekularer Vinylverbindungen normalerweise nicht geeignet.

Andere Photoinitiatoren, z. B. die in der niederländischen Patentanmeldung 67 15856 genannten, benötigen zur Steigerung ihrer Lichtempfindlichkeit den Zusatz geeigneter Farbstoffsensibilisatoren. Das gleiche trifft für die in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 495 973 zitierten Hydrazone zu, die ausserdem instabil sind und sich deshalb nicht zur Herstellung lagerfähiger Schichten eignen.

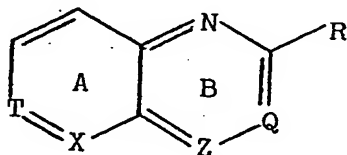
Wieder andere, z. B. Mehrkernchinone, bewirken bei der Lichtpolymerisation nur einen relativ geringen Vernetzungsgrad, so dass eine Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildstellen erst bei Anwendung grösserer Initiator Mengen gelingt.

Das in der US-Patentschrift 3 097 096 beschriebene Farbstoff/Redoxsystem ist nur für Lösungen oder in Kombination mit wasserlöslichen Kolloiden als Bindemittel geeignet. Die bei der Belichtung entstehenden Gallerten eignen sich jedoch nicht zur Herstellung leistungsfähiger Druckformen, da ihre Vernetzungsdichte zu gering und ihre Oberfläche zu hydrophil ist.

Es wurde nun eine neue Gruppe aktiver Photoinitiatoren gefunden, deren Starteraktivität die der bisher bekannten im Spektralbereich 300 bis 450 μ übersteigt.

Ein weiterer Vorteil der in der erfindungsgemässen Kopiermasse verwendeten Photoinitiatoren ist es, die durch Wärme katalysierte Additionspolymerisation von Acrylverbindungen auszuschalten, um so lagerfähige Kopierschichten herzustellen.

Erfindungsgemäss wird eine photopolymerisierbare Kopiermasse vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält, der eine Verbindung der Formel I



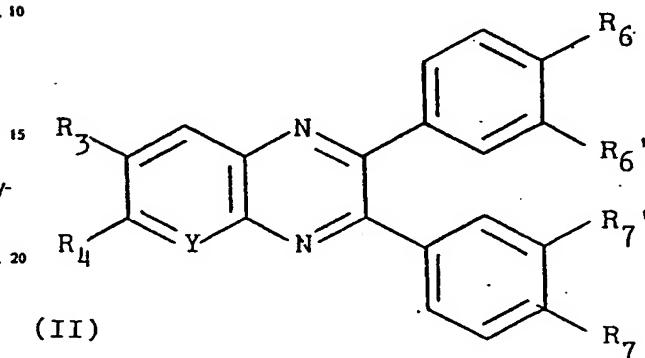
I

enthält, worin Z und Q voneinander verschieden sind und entweder ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-R' bedeuten; X und T gleich oder verschieden sind und ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-H oder C-R' bedeuten;

R und R' gleich oder verschieden sind und aliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste und

R" Wasserstoff, Halogen, eine Amino- oder Nitrogruppe oder einen organischen Rest bedeuten, wobei der Kern A einen weiteren Substituenten der Bedeutung von R' oder einen anellierten Benzolring tragen kann.

Erfindungsgemäss werden solche Initiatoren bevorzugt, die der Formel II



(II)

entsprechen und bei denen Y ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-R₅ bedeutet,

R₃, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogenatome, Alkyl-, Aralkenyl-, Alkoxy- oder Acylaminogruppen oder

R₃ und R₄ oder R₄ und R₅ jeweils gemeinsam einen anellierten Benzolring bedeuten,

R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten und

R₆ und R₇ Wasserstoffatome sind oder zusammen mit dem Nachbarsubstituenten R₆ bzw. R₇ Alkylendioxygruppen bilden.

Besonders hohe Lichtempfindlichkeiten werden mit solchen Initiatoren erzielt, in denen die Reste R₆ und R₇ Alkoxygruppen, insbesondere Methoxygruppen sind.

Auch an anderer Stelle des Moleküls, z. B. als Reste R₃, R₄ oder R₅, haben Alkoxygruppen eine vorteilhafte Wirkung.

Diese Wirkung ist besonders überraschend, da bei bekannten Photoinitiatoren, z. B. bei Benzophenon und Benzil, durch Substitution mit Alkoxygruppen keine Erhöhung der Initiatorwirkung beobachtet wird.

Die erfindungsgemässe Kopiermasse kann gewerblich in Form einer Lösung oder Dispersion, z. B. als sogenannter Kopierlack, verwertet werden, die vom Verbraucher selbst auf einen individuellen Träger, z. B. zum Formteillätzen, für die Herstellung kopierter Schaltungen, von Schablonen, Beschreibungen, Siebdruckformen und dergleichen, aufgebracht und nach dem Trocknen belichtet und zur bildmässig verteilten Schicht entwickelt wird.

Die Kopiermasse kann insbesondere auch in Form einer festen, auf einem Träger befindlichen photopolymerisierbaren Schicht als lichtempfindliches Kopiermaterial für die Herstellung von Druckformen, Reliefbildern, Ätzreserven, Schablonen, Matrizen, Siebdruckformen, Farbprüffolien, Einzelkopien und dergleichen in den Handel gebracht werden. Eine wichtige Anwendung ist vor allem die Herstellung lagerfähig vorsensibilisierter Druckplatten für den Flach-, Hoch- und Tiefdruck.

Die erfindungsgemäss verwendeten Photoinitiatoren sind zum grossen Teil als Verbindungen bekannt und z. B. in «The Ring Index», 2. Auflage, herausgegeben von der American Chemical Society, Washington, beschrieben. Die dort jedem kondensierten heterocyclischen System zugeordnete

RRI-Nummer (RRI = Revised Ring Index) ist zur Identifizierung in der Zusammenstellung in Tabelle 1 angegeben. Die Formeln I und II sowie Ringstrukturen der in den Beispielen verwendeten Verbindungen sind aus der anliegenden Formelzeichnung zu ersehen.

Das aus zwei anellierten aromatischen Ringen bestehende heterocyclische Grundgerüst der Formel I kann bis zu vier Substituenten sowie einen weiteren anellierten Benzolring tragen.

Als Substituenten im Ring A der Formel I kommen Halogenatome, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, Nitrogruppen, primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen, acylierte Aminogruppen, Alkylreste mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, und Aralkenylreste mit 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen in Betracht.

Von diesen Substituenten werden die stärker polaren, wie Nitro- und basische Aminogruppen, weniger bevorzugt.

Als Halogenatome werden Chlor und Brom, als Alkylreste Methyl-, Äthyl- und Isopropylreste, als Alkoxyreste Methoxyreste und als Aralkenylreste Styrylreste bevorzugt. Die sekundären und tertiären Aminogruppen können durch niedrigere Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen und durch Arylreste, vorzugsweise Phenylreste, substituiert sein. Die Acylreste der Acylaminogruppen können von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren abgeleitet sein; bevorzugt werden Reste niedriger aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetyl-, Propionyl- und Benzoylreste.

Der Ring B trägt zwei Substituenten in 1,3- oder vorzugsweise in 2,3-Stellung, die Alkylreste mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen oder einkernige 5- oder 6gliedrige heterocyclische Reste sind. Als Alkylreste werden Methyl- oder Äthylreste, als Arylreste substituierte oder unsubstituierte Phenylreste und als heterocyclische Reste Pyridylreste bevorzugt. Besonders gute Initiatorwirkung zeigen Verbindungen, die in 2,3-Stellung Phenylreste oder insbesondere p-Alkoxyphenylreste tragen. Auch solche 2,3-Diphenylverbindungen haben eine sehr gute Initiatorwirkung, in denen die Phenylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen durch eine Alkylendioxygruppe substituiert sind.

Die erfindungsgemässen Kopiermassen enthalten als wesentliche Bestandteile Bindemittel, flüssige und bzw. oder feste polymerisierbare organische Verbindungen und Photoinitiatoren des hier beschriebenen Typs. Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Monomeren, angewendet.

Als Monomere eignen sich z. B. handelsübliche Acryl- und Methacrylsäureester sowie auch Diglycerindiacylat, Guajakolglycerinätherdiacylat, Neopentylglykoldiacylat, 2,2-Dimethylol-butanol-(3)-diacylat und Acrylate bzw. Methacrylate hydroxylgruppenhaltiger Polyester vom Typ des Desmophens (Handelsprodukt und eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). Derartige und weitere Monomere, die zur Verwendung in den erfindungsgemässen Photopolymerschichten geeignet sind, sind z. B. in den US-Patentschriften 2 760 863 und 3 060 023 beschrieben.

Die photopolymerisierbaren Kopiermassen können in bekannter Weise ein oder mehrere Bindemittel enthalten, z. B. in Lösungsmitteln lösliche Polyamide, Polyvinylacetate, Polymethylmethacrylate, Polyvinylbutyrate, ungesättigte Polyester, in Alkali lösliche oder quell- bzw. erweichbare Styrol-/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate, Mischpolymerisate

von Methylmethacrylat und N-(p-Toluolsulfonyl)-carbaminsäure-(β -methacryloxy)-äthylester, Maleinatharze, Terpenphenolharze und dergleichen mehr. Da die Entwicklung häufig mit wässrig-alkalischen Entwicklern durchgeführt wird, werden vorzugsweise Bindemittel verwendet, die alkalilöslich oder in wässrigen Alkalien erweichbar sind. Beispiele für solche Bindemittel sind Mischpolymerisate von Styrol mit Maleinsäureanhydrid und von Methylmethacrylat mit Methacrylsäure oder den oben genannten tosylierten Monomeren sowie Maleinatharze.

Den Kopiermassen können ferner Farbstoffe, Pigmente, Polymerisationsinhibitoren, Farbbildner und Wasserstoffdonatoren zugesetzt werden. Diese Zusätze sollten jedoch vorzugsweise keine übermässigen Mengen des für den Initiierungsvorgang notwendigen aktinischen Lichts absorbieren. Als Wasserstoffdonatoren sind in bekannter Weise z. B. Substanzen mit aliphatischen Ätherbindungen geeignet. Gegebenfalls kann diese Funktion auch vom Bindemittel oder der polymerisierbaren Substanz übernommen werden, so dass dann auf zusätzliche Wasserstoffdonatoren verzichtet werden kann.

Die Kopiermassen finden bevorzugte Anwendung bei der Herstellung von Hochdruckformen, Reliefbildern, Offsetdruckformen, Bimetall- sowie Trimetalldruckformen, kopierten Schaltungen, Siebdruckschablonen und Druckformen für den rasterlosen Offsetdruck. Wenn die Kopiermasse in flüssiger Form als sogenannter Kopierlack aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Anwendung auf die Unterlage, z. B. einen Siebdruckträger, eine Leiterplatte oder dergleichen, aufgebracht werden soll, werden die Schichtbestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst oder dispergiert. Als Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Amide, Kohlenwasserstoffe und dergleichen geeignet. Vor allem werden die Partialäther mehrwertiger Alkohole, insbesondere der Glykole, verwendet.

Die Lösungen bzw. Dispersionen können für die Herstellung von Druckplatten usw. mit Vorteil unmittelbar nach ihrer Herstellung auf einen geeigneten Träger aufgebracht und als lichtempfindliche Kopiermaterialien aufbewahrt und in den Handel gebracht werden. Hierbei können die gleichen oder ähnliche Lösungsmittel wie für die Herstellung der Kopierlacke verwendet werden. Der Antrag erfolgt z. B. durch Giessen, Sprühen, Eintauchen usw.

Als Schichtträger eignen sich z. B. Zink, Kupfer, Aluminium, Stahl, Polyester- bzw. Acetatfolie, Perlongaze usw. deren Oberfläche bei Bedarf einer Vorbehandlung unterworfen sein kann.

Erforderlichenfalls wird zwischen Träger und lichtempfindlicher Schicht ein haftvermittelnder Zwischenstrich bzw. eine Lichthofschuttschicht aufgebracht.

Für die Herstellung dicker Photopolymerschichten, deren Stärke einige Zehntel mm betragen kann, kann die erfindungsgemässe Kopiermasse auch ohne Auflösen in einem Lösungsmittel, z. B. im Dreiwalzenstuhl, verknetet und, z. B. bei 30 000-50 000 kp eine Minute bei 90 °C, auf die Trägerfolie hydraulisch aufgepresst werden.

Die Druckformen, Ätzreserven, Siebdruckformen usw. werden aus den geeigneten Materialien auf die in der Praxis üblichen Weise hergestellt, d. h. nach der Belichtung unter einer Negativvorlage werden die löslich gebliebenen Nichtbildstellen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln bzw. wässrig-alkalischen Lösungen entfernt.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Reihe von Beispielen für erfindungsgemäss verwendete Initiatoren an. Die Strukturformeln sind in der beiliegenden Formelzeichnung angegeben.

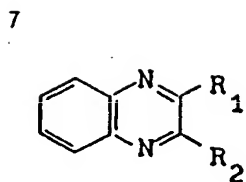
Tabelle 1

Verbin- dung Nr.	Schmelz- punkt °C	Formel Nr.	RRI Nr.	Substituenten						
1 a	83-5	1	1627	R ₁ = R ₂ = CH ₃ =CH = CH - C ₆ H ₅						
1 b	190	2	1627	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₆ '	R ₇	R ₇ '
2 a	123-5			H	H	H	H	H	H	H
2 b	103-5			H	H	H	CH ₃	H	H	H
2 c	114			CH ₃	H	H	H	H	H	H
2 d	153-4			CH=CHC ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H
2 e	108			H	H	CH ₃	H	H	H	H
2 f	178-9			CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
2 g	137			H	H	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
2 h	123-4			H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	H
2 i	254-5			NO ₂	H	H	H	H	H	H
2 k	170-2			N(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H
2 l	118			Cl	H	H	H	H	H	H
2 m	154			OCH ₃	H	H	H	H	H	H
2 n	149			H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 o	164			H	H	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 p	117-8			CH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 q	114-5			CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃ H	OCH ₃	H	
2 r	150-1			Cl	H	H	OCH ₃ H	OCH ₃	H	
2 s	133			OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 t	191-2			NO ₂	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 u	254-5			NHCOCH ₃	H	H	H	H	H	H
2 v	223-4			NHCOCH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
2 w	176			OCH ₃	H	H	-O-CH ₂ -O-		-O-CH ₂ -O-	
2 x	128			Cl	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	H
2 y	183-4			H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	Cl	H

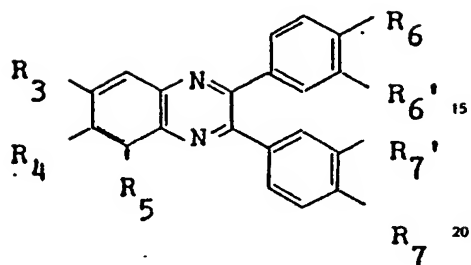
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	Schmelz- punkt °C	Formel Nr.	RRI Nr.	Substituenten	
3 a	191	3	3388	R ₆	R ₇
3 b	186			H	H
3 c	179-81			OCH ₃	OCH ₃
				N(CH ₃) ₂	H
4 a	144	4	3393	H	H
4 b	162-3			OCH ₃	OCH ₃
5 a	133	5	1606	H	H
5 b	128-30			OCH ₃	OCH ₃
6	128-30	6	1607	OCH ₃	OCH ₃
		7		R ₄	
7 a	181-2			H	
7 b	190			Cl	
7 c	128			OCH ₃	
8	145-7	8		-	
		9	1626	R ₈	R ₉
9 a	130			H	OCH ₃
9 b	141-2			OCH ₃	OCH ₃
		10	3392	R ₉	
10 a	156-7			H	
10 b	169-70			N(C ₂ H ₅) ₂	

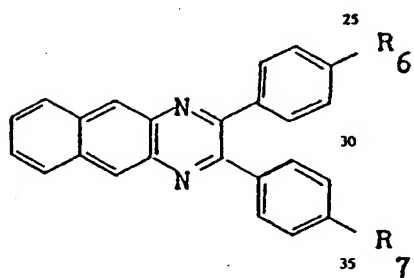
Formel 1



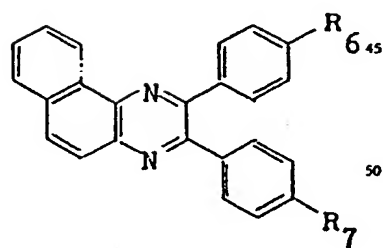
Formel 2



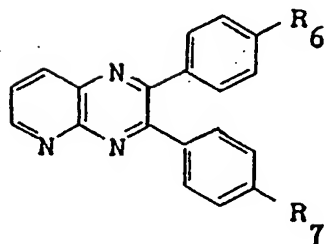
Formel 3



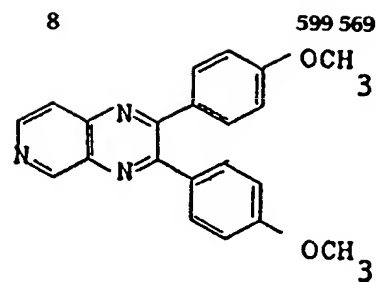
Formel 4



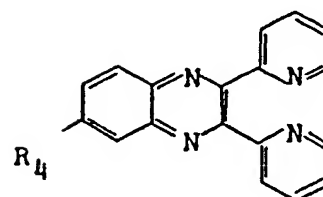
Formel 5



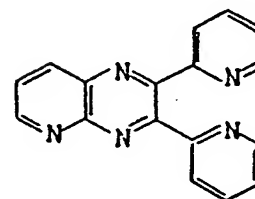
Formel 6



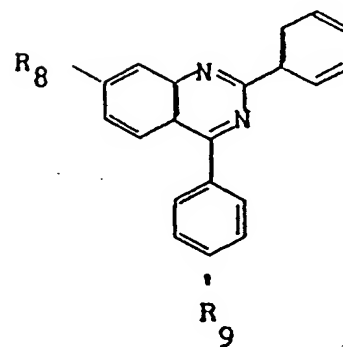
Formel 7



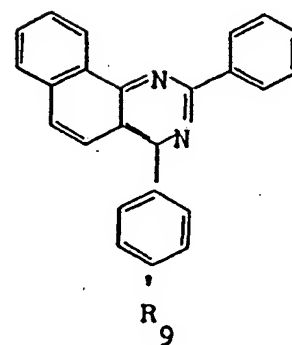
Formel 8



Formel 9



Formel 10



Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sind zum grössten Teil bereits in der Literatur beschrieben. Soweit es sich um neue Verbindungen handelt, werden diese analog zu den bekannten aus den entsprechenden Ausgangsprodukten hergestellt. Die Darstellung der Chinoxaline bzw. der Azachinoxaline erfolgt in der Weise, dass die entsprechenden gegebenenfalls substituierten o-Phenylendiamine bzw. 2,3- oder 3,4-Diaminopyridine mit äquivalenten Mengen an 1,2-Diketonen, z. B. Benzil und substituierten Benzilen, in Äthanol oder Eisessig kondensiert werden. Im allgemeinen arbeitet man in 10–20%iger Lösung und erwärmt einige Stunden am Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wird zweckmässig in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt umkristallisiert. Die Herstellung der Chinazoline ist z. B. in der deutschen Patentschrift 1 175 076 beschrieben.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen erläutert, ist jedoch nicht auf diese beschränkt. Prozentangaben sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, Gewichtsprozente. Gewichtsteile (Gt) und Volumteile (Vt) stehen im Verhältnis von g zu ccm.

Beispiel 1

Die Starteraktivität der Photoinitiatoren wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kopierschicht untersucht. Dabei werden die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Schichtrezepturen verwendet.

Tabelle 2

Komponenten		R-I	Rezept R-II	R-III	R-IV
Lytron 822	1)	1,4 g			
Alresat 618 C	2)		1,4 g		
Mischpolymerisat A	3)				1,4 g
Mischpolymerisat B	4)			1,4 g	
TMÄTA	5)			1,4 g	
TMPTA	6)	1,3 g	0,8 g		2,0 g
1,6-Di-hydroxy-äthoxy-hexan Initiator		0,2 g		0,2 g	0,4 g
Äthylenglykolmonomethyläther		0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Äthylenglykolmonomethyläther					23 g
Methyläthylketon		17 g		13 g	
			9,5 g		

Erläuterungen zu den verwendeten Handelsnamen bzw. Abkürzungen (1–6):

1) Lytron[®] 822: Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisat mit dem mittleren Molekulargewicht 10 000, der Säurezahl 190 und einer Erweichungstemperatur von ungefähr 190 °C, Handelsprodukt der Monsanto Chemical Co., St. Louis, USA.

2) Alresat[®] 618 C: Maleinatharz mit einer Säurezahl von ungefähr 165 und einem Schmelzintervall von 120–130 °C, Handelsprodukt der Reichhold-Albert Chemie AG, Wiesbaden-Biebrich.

3) Mischpolymerisat A: Polymerisat aus Methylmethacrylat und N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-(β -acryloyloxy)-äthylester im Gewichtsverhältnis 60:40 mit der Säurezahl 60 [vgl. Patentanmeldung P 20 27 466.2].

4) Mischpolymerisat B: Polymerisat aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit dem mittleren Molekulargewicht 40 000 und einer Säurezahl von 90–115.

5) TMÄTA: 1,1,1-Trimethylol-äthan-triacrylat durch Veresterung von Trimethyloläthan mit Acrylsäure hergestellt.

6) TMPTA: 1,1,1-Trimethylol-propan-triacrylat, Handelsprodukt der Sartomer Resins, Inc., Essington, Pa., USA.

TMÄTA und TMPTA enthalten zu ihrer Stabilisierung 0,02–0,2% Inhibitor, z. B. Hydrochinon.

Die Beschichtungslösungen werden durch Auflösen der Komponenten in dem angegebenen Lösungsmittel hergestellt und durch Filtrieren von evtl. Gel-Anteilen befreit. Danach trägt man sie durch Aufschleudern auf elektrolytisch aufgerauhtes sowie durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium, dessen Oxidschicht 3 g/m² beträgt, auf und trocknet die so erhaltenen Platten bei 100 °C 2 Minuten im Trockenschrank. Das Gewicht der trockenen Schicht beträgt 5 g/m². Danach werden die Kopierschichten mit einem 1–2 μ m dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen.

Die Schichten werden mit einer 5 kW Xenon-Punktlichtlampe COP XP 5000 der Firma Staub, Neu Isenburg, im Abstand von 80 cm zwischen Lampe und Vakuumkopierrahmen 1 Minute unter einem 21stufigen Halbton-Graukeil der Eastman Kodak Co. belichtet, dessen Dichteumfang 0,05–3,05 mit Dichteinkrementen von 0,15 beträgt. Hierdurch wird die relative Lichtempfindlichkeit ermittelt.

Die Platten werden mit einem Entwickler, der aus 15,0 Gt. Natriummetasilikat-Nonahydrat, 3 Gt. Polyglykol 6000, 0,6 Gt. Lävulinsäure und 0,3 Gt. Strontiumhydroxidooctahydrat in 1000 Gt. Wasser besteht und ein pH von 11,3 besitzt, 30 Sekunden bis 1 Minute lang zur Entfernung der Nichtbildstellen überwischen, mit Wasser abgespült, danach mit 1%iger Phosphorsäure fixiert und abschliessend mit schwarzer Fettfarbe eingefärbt.

Verarbeitet man die Kopierschichten wie hier beschrieben, so liefern die voll geschwärzten Stufen des Kodakeils ein Mass für die Starteraktivität der untersuchten Verbindungen.

In den Tabellen 3 bis 9 ist die Anzahl der maximal geschwärzten Keilstufen ohne Berücksichtigung der Übergangsstufen mit partieller Grautönung angegeben. Die Lichtempfindlichkeiten zweier nebeneinander liegender Keilstufen unterscheiden sich um den Faktor $\sqrt{2}$. Der Keilstufe 0 entspricht die optische Dichte 0,05 (Eigenabsorption des Filmmaterials).

Die Starteraktivität wird bei den folgenden Versuchen 1–64 unter Verwendung der Rezepte R-I bis R-IV gemessen.

Tabelle 3

Rezept: R-I						
50	Vers. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen	Vers. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen
	1	5 b	12	16	2 f	9
55	2	2 p	11	17	2 g	9
	3	2 q	11	18	2 t	9
	4	2 r	11	19	3 a	9
	5	2 s	11	20	6	9
	6	2 w	11	21	2 b	8
60	7	2 m	10	22	2 c	8
	8	2 n	10	23	2 d	8
	9	2 o	10	24	7 c	8
	10	2 u	10	25	2 a	7
	11	2 v	10	26	2 e	7
65	12	3 b	10	27	2 l	7
	13	4 a	10	28	2 x	6
	14	4 b	10	29	8	6
	15	5 a	10	30	2 k	5

Vergleichsweise erhält man mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon, 1,3,5-Triacetyl-benzol, 2-Mercapto-benzthiazol, 4,5-Di-(p-anisyl)-2-phenyl-oxazol unter diesen Bedingungen kein Bild, mit 2,4,6-Tri-(p-anisyl)-thiopyryliumperchlorat und 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyryliumperchlorat die Keilstufe 0, mit 2-Äthylanthrachinon die Keilstufe 4.

Tabelle 4

Vers. Nr.	Verbindung Nr.	Keilstufen, R-II	erhalten mit R-IV
31	2 w	2	6
32	2 n	8	5
33	2 p	2	5
34	2 r	4	6
35	2 s	9	5
36	2 t	3	5
37	2 m	6	4
38	2 o	2	4
39	2 c	1	2

Tabelle 5

Es wird Rezept R-III verwendet, dem zum Anfärben der Schicht in allen Fällen 0,02 g des Phenazinfarbstoffes Supranolblau GL (C.I. 50 335) zugesetzt werden.

Vers. Nr.	Verbindung Nr.	Keilstufen	Vers. Nr.	Verbindung Nr.	Keilstufen
40	2 n	10	53	4 a	8
41	2 p	10	54	5 a	8
42	2 r	10	55	2 u	7
43	3 b	10	56	4 b	7
44	5 b	10	57	6	7
45	2 d	9	58	2 c	6
46	2 m	9	59	2 f	6
47	2 o	9	60	3 a	6
48	2 q	9	61	7 c	6
49	2 s	9	62	2 a	5
50	2 w	9	63	2 l	5
51	2 g	8	64	2 t	4
52	2 v	8			

Vergleichsweise erhält man mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon eine, mit Benzoinmethyläther zwei und mit Michlers Keton bzw. 9,10-Phenanthrenchinon drei Keilstufen. Thiopyryliumsalze und Pyryliumsalze erweisen sich als inaktiv.

Druckform

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,1 Gt. eines Umsetzungsproduktes aus einem Polyvinylbutyral (Mowital B 30 T der Farbwerke Hoechst, Frankfurt) und p-Toluolsulfonylisocyanat mit der Säurezahl 60,

0,1 Gt. eines Polyvinylbutyrals (Mowital B 60 T der Farbwerke Hoechst, Frankfurt) mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000–80 000,

1,1 Gt. Trimethyloläthantriacyrat,

0,1 Gt. Polyoxyäthylendilauryläther,

0,1 Gt. 6,4',4'-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin,

0,01 Gt. Fuchsin (C.I. 42 510) und

15 Gt. Äthylenglykolmonomethyläther

bereitet und durch Aufschleudern auf eine mechanisch aufgerauhte, 0,3 mm starke Aluminiumfolie zu einem Schicht-

gewicht von 5 g/m² aufgetragen und bei 100 °C 1 Minute im Trockenschrank getrocknet.

Danach wird die Kopierschicht mit einem 1–2 µ dicken Polyvinylalkoholüberzug versehen und 1 Minute unter einer Negativvorlage wie oben beschrieben belichtet. Zur Entfernung der Nichtbildstellen wird mit dem oben beschriebenen Entwickler 1 Minute behandelt, mit Wasser abgespült, mit 1%iger Phosphorsäure fixiert und mit wässriger Gummiarabicumlösung zur Konservierung gummiert.

Die so erhaltene Druckform liefert im Offsetdruck auf einer Dualith-Druckmaschine mindestens 100 000 einwandfreie Drucke.

Beispiel 2

Es wird der Einfluss von Methoxysubstituenten auf die Starteraktivität von erfindungsgemässen Chinoxalinderivaten und als Photoinitiatoren bekannten Ketonen gezeigt. Bei Verwendung im Rezept R-III aus Beispiel 1 zeigen die in Tabelle 6 angegebenen Vertreter der Formel 2 die dort aufgeführten, in Keilstufen ausgedrückten Initiatorwirkungen. Die Reste R₆' und R₇' sind in allen Fällen Wasserstoffatome.

Tabelle 6

Vers. Nr.	Verbindung Nr.	R ₃	R ₄	R ₅	Keilstufen R ₆ =R ₇ =HR ₆ =R ₇ =OCH ₃
65	2 a	H	H	H	5
65a	2 n				9
66	2 l	Cl	H	H	5
66a	2 r				10
67	2 c	CH ₃ H	H	6	
67a	2 p				10
68	2 e	H	H	CH ₃	3
68a	2 o				9
69	2 u	NHCOCH ₃	H	H	7
69a	2 v				8
70	2 f	CH ₃	CH ₃	H	6
70a	2 q				9

Eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit wird ebenfalls bei den Benzochinoxalinen (Formeln 3 und 4) und Azachinoxalinen (Formel 5) beobachtet und ist auch für das Rezept R-I gültig (Vgl. Keilstufenwerte in den Tabellen 3 und 5).

Untersucht man die Auswirkung der Methoxy-Substitution auf die Starteraktivität verschiedener als Photoinitiatoren bekannter Ketone in Rezept R-III, so ergibt sich das in Tabelle 7 dargestellte Bild. Die Belichtung erfolgt in diesem Falle mit einem Röhrenbelichtungsgerät der Firma Moll, Solingen-Wald, welches auf einer Fläche von 60×60 cm 13 Leuchtstoffröhren des Typs Philips TL-AK-40 W/05 angeordnet enthält. Der Lampenabstand ist 7–8 cm, als Abdeckfolie wird eine Polyvinylchloridfolie verwendet. Die Belichtungszeit beträgt 5 Minuten. Die unter Beispiel 1 beschriebene Xenon-Punktlichtlampe eignet sich nicht für diesen Vergleich, weil ihre Emission im UV-Bereich des Spektrums relativ gering ist.

Tabelle 7

Vers. Nr.	Initiator	Keilstufen	Initiator	Keilstufen
71	Benzophenon	1	4,4'-Dimethoxybenzophenon	1
72	Benzoin	5	Anisoin	5
73	Benzil	1	Anisil	1

Beispiel 3

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,4 Gt. eines mit Acrylsäure veresterten hydroxylgruppenhaltigen Polyesters (Desmophen 850 der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen),

1,4 Gt. eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Mischpolymerisats mit dem mittleren Molekulargewicht 60 000 und der Säurezahl 93,7,

0,1 Gt. 6-Methoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin,

0,2 Gt. 1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan,

0,02 Gt. Supranolbalu GL (C.I. 50 335) und

13,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther

hergestellt und auf elektrolytisch aufgerauhtes, sowie durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium, wie unter Beispiel 1 beschrieben, durch Aufschleudern aufgetragen und getrocknet. Danach wird 1 Minute mit einer 8 KW Xenon-Punktlichtlampe, BIKOP, der Firma Klimsch, Frankfurt, im Abstand von 75 cm unter einem Stufenkeil belichtet. Entwicklung und Beurteilung erfolgen wie in Beispiel 1. Die Anzahl der maximal geschwärzten Keilstufen beträgt 5.

Verwendet man anstelle des oben beschriebenen Acrylsäureesters den entsprechenden Methacrylsäureester, so erhöht sich die Anzahl der Keilstufen auf 6.

Beim Einsatz der gleichen Menge Diglycerindiacylat anstelle der genannten Acrylester beträgt die Anzahl der Keilstufen 5.

Mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon, Benzoin-methyläther, 2-Mercapto-benzthiazol, Michlers Keton/Xanthon (1:1) und 2-tert-Butyl-anthrachinon lassen sich mit den oben beschriebenen Rezepten keine Kopierschichten entsprechend hoher Lichtempfindlichkeit erzeugen.

Beispiel 4

Eine Beschichtungslösung entsprechend R-I aus Beispiel 1 wird auf eine 125 µ dicke, biaxial verstreckte Polyäthylenterephthalatfolie, die mit einer Haftvermittlerschicht entsprechend DAS 1 228 414 versehen worden ist, aufgeschleudert und getrocknet sowie mit einem 1-2 µ dicken Überstrich von Polyvinylalkohol versehen. Belichtet und entwickelt wird wie in Beispiel 1.

Die Starteraktivität verschiedener Initiatoren gibt die nachstehende Aufstellung wieder:

Tabelle 8

Vers. Nr.	Verbindung Nr.	Keilstufen
74	2 r	5
75	3 a	5
76	2 o	3
77	4 a	3
78	5 a	2

Beispiel 5

Zur Herstellung einer Zink-Hochdruckform wird eine Beschichtungslösung entsprechend Rezept R-III aus Beispiel 1 mit jeweils 0,05 g Initiator bereitet und auf eine gesäuberte Einstufen-Zinkätzplatte durch Aufschleudern aufgebracht und getrocknet. Anschliessend wird die Schicht mit einem 1-2 µ dicken Polyvinylalkohol-Überstrich versehen. Danach wird entsprechend Beispiel 1 belichtet und entwickelt. Die relativen Lichtempfindlichkeiten mit den verwendeten Startern sind wie folgt:

Tabelle 9

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keilstufen
79	2 o	7
80	2 p	7
81	2 q	7
82	2 s	7
83	3 b	7
84	2 r	6
85	2 v	6

Zur Herstellung von Hochdruckformen werden die freigelegten Zinkoberflächen mit 6%iger Salpetersäure bei Zimmertemperatur 6 Minuten geätzt. Die so entstandenen Formen eignen sich für den Qualitätsbuchdruck.

Beispiel 6

Eine Beschichtungslösung wird aus

4,0 Gt. eines Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats (Lytron 820 der Monsanto Chem. Co., St. Louis, USA),

2,0 Gt. eines α-Methylstyrol/Vinyltoluol-Mischpolymerisats (Piccotex der Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Clairton, Pennsylvania/USA),

0,35 Gt. eines Polyvinylbutyrals mit einem mittleren Molekulargewicht von 30 000-35 000 (Mowital B 20 H der Farbwerke Hoechst, Frankfurt),

0,25 Gt. Initiator (Verbindungen Nr. 9a, 9b, 10a, 10b),

5,0 Gt. Trimethylolpropantriacyrlat,

0,02 Gt. p-Methoxyphenol und

5 ml Methyläthylketon

bereitet und auf eine gesäuberte Einstufen-Zinkätzplatte durch Aufschleudern aufgebracht und getrocknet. Anschliessend wird die Schicht mit einem 1-2 µ dicken Polyvinylalkoholüberzug versehen.

Danach wird 1 ½ Min. unter einer Negativvorlage wie in Beispiel 1 belichtet und 2 Minuten mit einer 2%igen wässrigen Trinatriumphosphatlösung entwickelt. Zur Herstellung von Hochdruckformen werden die freigelegten Zinkoberflächen der vier Versuche mit 6%iger Salpetersäure 5 Minuten bei Raumtemperatur geätzt.

Beispiel 7

Eine Beschichtungslösung entsprechend Beispiel 6, jedoch mit 0,25 Gt. des gleichen Polyvinylbutyrals und 0,25 Gt. 4-(4-Methoxy-phenyl)-2-phenyl-chinazolin (Verbindung Nr. 9a) als Initiator wird auf die Kupferoberfläche eines Trägers, der aus einer Kunststoff-Platte mit aufkaschierter Kupferhaut besteht, durch Aufschleudern aufgebracht und getrocknet. Anschliessend wird die Schicht mit einem 1-2 µ dicken Überzug von Polyvinylalkohol überzogen.

Die Schicht wird unter einer Negativvorlage eines Schaltplanes 2 ½ Minuten mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle belichtet und 2 Minuten mit einer 1%igen wässrigen Trinatriumphosphatlösung entwickelt.

Man ätzt das freigelegte Kupfer 30 Minuten mit einer Lösung von Eisen-III-chlorid und erhält eine kopierte Schaltung.

Beispiel 8

Eine Kupfer/Aluminium-Bimetallplatte wird wie folgt vorbehandelt:

Die von der Konservierung befreite Kupferoberfläche wird durch Reiben mit Schlammkreide aufgerauht, mit Trichloräthylen entfettet, durch Tauchen (30 Sek.) in 1,5%ige Salpetersäure von seiner Oxidschicht befreit und anschliessend mit einer Lösung aus 84 ml dest. Wasser und 8 ml einer Chro-

matlösung (KENVERT Nr. 31 der Conversion Chemical Corporation Rockville, Conn./USA) 1 Minute vorbehandelt.

Die nach Beispiel 1 bereitete Beschichtungslösung R-I mit 0,05 g 4,4'-Dimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin wird auf die präparierte Oberfläche aufgeschleudert und anschließend getrocknet. Die Kopierschicht wird mit einem 1-2 μ dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen.

Belichtet und entwickelt wird wie in Beispiel 1. Die Anzahl der abgebildeten Keilstufen beträgt 6. Zur Herstellung einer Cu/Al-Bimetall-Offsetdruckplatte wird das freigelegte Kupfer nach dem Entwickeln mit einer Eisen-III-chlorid-Lösung («400 Series» ALC Etch, Typ LS 402, der Fred K.H. Levey Co., Inc., New York) innerhalb von 2,5 bis 3 Minuten weggeätzt. Anschließend wird mit 1%iger Phosphorsäure überwischen und dann mit Fettfarbe eingefärbt.

Beispiel 9

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,4 Gt. des in Beispiel 3 beschriebenen, mit Methacrylsäure modifizierten Polyesters,

1,4 Gt. eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Mischpolymerisats mit dem mittleren Molekulargewicht 40 000 und der Säurezahl 125,

0,05 Gt. 6-Chlor-4,4'-dimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin,

0,2 Gt. 1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan,

0,02 Gt. Supranolblau GL (C.I. 50 335) und

8,0 Gt. Methyläthylketon

hergestellt und auf ein monofiles Perlongewebe, das 120 Fäden je cm besitzt, aufgebracht und getrocknet. Es wird 3 Minuten unter einer Positivvorlage wie in Beispiel 1 belichtet und wie dort beschrieben entwickelt.

Die so erhaltene Schablone kann für den Siebdruck verwendet werden. Sie zeichnet sich durch hohe Abriebfestigkeit und durch hervorragende Konturenschärfe aus. Anstelle des Kunststoffgewebes können Seide, Metallgewebe, Glasfasern usw. beschichtet werden.

Beispiel 10

Zur Herstellung von Farbprüffolien werden vier Beschichtungslösungen entsprechend Rezept R-I von Beispiel 1 mit jeweils 0,05 g 4,4'-Dimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin und 20 g Äthylenglykolmonoäthyläther bereitete und mit je einem der nachstehend aufgeführten Farbstoffe angefärbt:

a) Gelbfolie: 0,08 g Fettgelb 3 G (C.I. 12 700),

b) Rotfolie: 0,04 g Zaponechtrot BE (C.I. 12 715) und 0,04 g Zaponechtrot BB (C.I. Solvent Red 71),

c) Blaufolie: 0,08 g Supranolblau GL (C.I. 50 335),

d) Schwarzfolie: 0,08 g Fettschwarz HB (C.I. 26 150).

Diese Lösungen werden auf 180 μ dicke, biaxial verstreckte Polyäthylenterephthalatfolie aufgeschleudert und bei 100 °C zwei Minuten getrocknet. Dann werden die Schichten mit einem 1-2 μ dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen und entsprechend Beispiel 1 unter den dazugehörigen Silberfilmfarbauszügen (Blaufolie 30 Sekunden, Rotfolie 1 Minute, Gelbfolie 4 Minuten und Schwarzfolie 6 Minuten) belichtet. Die Entwicklung erfolgt wie in Beispiel 1.

Beim Übereinanderlegen der Teilfarbentwürfe entsteht ein dem Original der Silberfilmfarbauszüge entsprechendes farbengetreues Duplikat.

Beispiel 11

Eine Beschichtungslösung wird aus

2,9 Gt. Trimethyloläthantriacrylat,

4,9 Gt. des in Beispiel 9 verwendeten Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Mischpolymerisats,

0,3 Gt. 6,4,4'-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin und

10,0 Gt. Methyläthylketon

bereitet, auf 0,3 mm starkes Aluminiumblech, dessen Rän-

der im Winkel von 90° umgebogen sind, gegossen und das Lösungsmittel langsam durch Stehenlassen verdunstet. Anschließend wird eine Stunde bei 100 °C nachgetrocknet. Die 0,6 mm dicke Photopolymerschicht wird dann unter einer photographischen Negativvorlage 15 Minuten mit der in Beispiel 3 angegebenen Lichtquelle im Abstand von 75 cm belichtet und mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Entwickler 15 Minuten im Schaukelbad entwickelt.

Man erhält ein fest haftendes, hellgelb getöntes Reliefbild, das nach dem Entfernen der Ränder für den Hochdruck bzw. «Letterset-Druck» eingesetzt werden kann.

Beispiel 12

Eine Beschichtungslösung wird entsprechend Rezept

R-III aus Beispiel 1 mit 0,05 g 6,7-Dimethyl-4,4'-dimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin als Initiator hergestellt und auf eine Aluminium/Kupfer/Chrom-Trimetallplatte aufgeschleudert und getrocknet. Danach überzieht man die Kopierschicht mit einer 1-2 μ dicken Schutzschicht aus Polyvinylalkohol und belichtet 30 Sekunden unter einer Positivvorlage mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle und entwickelt wie in Beispiel 1. Danach wird das freigelegte Chrom mit einer Lösung aus 17,4 % CaCl_2 , 35,3% ZnCl_2 , 2,1% HCl und 45,2% Wasser innerhalb von 7 Minuten weggeätzt und die gehärtete Photopolymerschicht mit Methylenchlorid entfernt. Anschließend wird mit 1%iger Phosphorsäure überwischen und mit Fettfarbe eingefärbt. Die Trimetallplatte ist damit druckfertig.

Beispiel 13

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,0 Gt. eines Umsetzungsproduktes aus einem Polyvinylbutyral (Mowital B 20 T der Farbwerke Hoechst, Frankfurt) und p-Toluolsulfonylisocyanat mit der Säurezahl 60,

0,1 Gt. eines Polyvinylbutyrals (Mowital B 60 T der Farbwerke Hoechst, Frankfurt) mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000-80 000,

0,2 Gt. eines Methylmethacrylat/Methacryl-

säure-Mischpolymerisats mit dem mittleren Molekulargewicht 40 000 und der Säurezahl 60,

2,0 Gt. Trimethylolpropantriacrylat,

0,4 Gt. 1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan,

0,1 Gt. 6,4,4'-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin,

0,002 Gt. p-Dimethylamino-benzalacetone,

0,05 Gt. Supranolblau GL (C.I. 50 335) und

31,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther

hergestellt und auf elektrolytisch aufgerauhtes, sowie durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium, wie unter Beispiel 1 beschrieben, durch Aufschleudern aufgetragen und getrocknet. Dann überzieht man die Kopierschicht mit einem 1-2 μ dicken Überzug von Polyvinylalkohol und belichtet entsprechend Beispiel 1, einmal unter einem Stufenkeil, im zweiten Fall unter einer photographischen Halbtonvorlage 50 Sekunden. Entwickelt wird wie in

Beispiel 1.

Die weich arbeitende Schicht bildet die Keilstufen 1 bis 10 im graduellen Übergang von Schwarz nach Hell ab und ermöglicht damit die Herstellung eines dem Original der Silberfilmvorlage getreuen Duplikats.

Beispiel 14

Eine Beschichtungslösung wird entsprechend Rezept

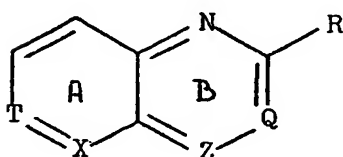
R-III aus Beispiel 1 mit 0,05 g 6,4,4'-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin als Initiator hergestellt und auf einen mit Chrom überzogenen Aluminiumträger, dessen Chromoberfläche waserführend ist, aufgeschleudert und getrocknet. Danach versieht man die Kopierschicht mit einer 1-2 μ dicken Schutzschicht aus Polyvinylalkohol.

Belichtet (3 Minuten), entwickelt und fixiert wird wie in Beispiel 1.

Die so erhaltene Druckform liefert in Offsetdruck auf einer handelsüblichen Druckmaschine mindestens 100 000 einwandfreie Drucke.

PATENTANSPRUCH

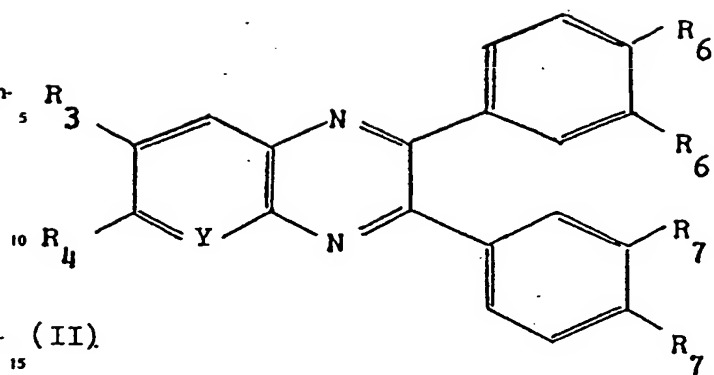
Photopolymerisierbare Kopiermasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält, der eine Verbindung der Formel I



enthält, worin Z und Q voneinander verschieden sind und entweder ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-R' bedeuten; X und T gleich oder verschieden sind und ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-H oder C-R'' bedeuten; R und R' gleich oder verschieden sind und aliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste; und R'' Halogen, eine Amino- oder Nitrogruppe oder einen organischen Rest bedeuten, wobei der Kern A einen weiteren Substituenten der Bedeutung von R'' oder einen anellierten Benzolring tragen kann.

UNTERANSPRÜCHE

1. Kopiermasse nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel II



(I)

enthält, worin Y ein Stickstoffatom oder die Gruppe C-R₅ bedeutet, R₃, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogenatome, Alkyl-, Aralkenyl-, Alkoxy- oder Acylaminogruppen oder R₃ und R₄ oder R₄ und R₅ jeweils gemeinsam einen anellierten Benzolring bedeuten, R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten und R₆' und R₇' Wasserstoffatome sind oder zusammen mit dem Nachbarsubstituenten R₆ bzw. R₇ Alkyldioxygruppen bilden.

2. Kopiermasse nach Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung ist, in der R₆ und R₇ Alkoxygruppen sind.

3. Kopiermasse nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxygruppen Methoxygruppen sind.

4. Kopiermassen nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel in wässrigem Alkali löslich oder erweichbar ist.

5. Kopiermasse nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen Wasserstoffdonator enthält.

PATENTANSPRUCH II

Verwendung einer Kopiermasse nach Patentanspruch I zur Herstellung einer lichtempfindlichen Schicht auf einem Träger.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.